

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-234400

(43)Date of publication of application : 19.09.1989

(51)Int.Cl.

C30B 29/48  
 C30B 1/08  
 C30B 31/04  
 H01L 21/36  
 H01L 21/368  
 H01L 21/38  
 H01L 33/00

(21)Application number : 63-062368

(71)Applicant : SEISAN GIJUTSU SHINKO KYOKAI  
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 16.03.1988

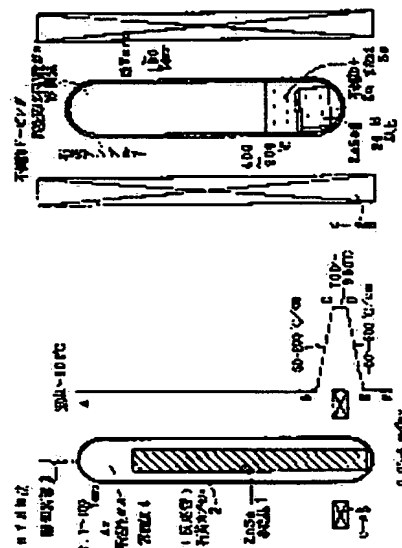
(72)Inventor : TAGUCHI TSUNEMASA  
NANBA HIROKUNI

## (54) SEMICONDUCTOR CRYSTAL

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a desired doping concn. with good reproducibility by subjecting a ZnSe single crystal which is produced by a method known as a recrystallization traveling heater method (RTHM) together with Zn and n type impurity or Se and p type impurity to a heat treatment under specific conditions in a reaction vessel.

**CONSTITUTION:** ZnSe 1 produced by a CVD method or sintering method is worked to a bar shape and is put into a reaction tube 2 where an atmosphere 4 of an inert gas, gaseous nitrogen or H<sub>2</sub>Se or n gaseous mixture composed thereof under 0.1W-100Torr is maintained and the ZnSe polycrystal 1 is heat-treated 5 at 0.05W5mm/ day speed in the specific temp. distribution A-B-C-D-E-F by maintaining the solid phase and is thereby made into the ZnSe single crystal. This single crystal is cut out to a chip or wafer shape 6 and is put into a reaction vessel 7. The Zn and the n type impurity or the n type impurity and the compd. of the Zn are added to the reaction vessel in the case of doping the n type impurity and the Se and the p type impurity or the p type impurity and the compd. of the Se are added thereto in the case of doping the p type impurity. The temp. of 400W900° C is maintained (by a heater 8) under 1W100-Torr pressure in the vessel and the single crystal is heat-treated for ≥20 hours.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-234400

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)9月19日

C 30 B 29/48  
1/08  
31/04  
H 01 L 21/36  
21/368  
21/38  
33/00

8518-4G  
8618-4G  
8518-4G  
7739-5F  
7630-5F  
7738-5F

D-7733-5F 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 半導体結晶

⑯ 特 願 昭63-62368

⑰ 出 願 昭63(1988)3月16日

⑱ 発 明 者 田 口 常 正

大阪府吹田市泉町3丁目8番19号

⑲ 発 明 者 難 波 宏 邦

大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑳ 出 願 人 社団法人生産技術振興協会

大阪府大阪市淀川区宮原4丁目4番63号 新大阪千代田ビル別館5F J号室

㉑ 出 願 人 住友電気工業株式会社

大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 川 瀬 茂 樹

## 明 細 書

## 1 発明の名称、

半 導 体 結 晶

## 2 特許請求の範囲

CVD法又は焼結法で作られたZnSeを棒状に加工し、反応管に入れ0.1 Torr ~ 100 Torrの不活性ガス、窒素又はH<sub>2</sub>Seガス或はこれらの混合ガス雰囲気とし、室温~100℃の低温部A Bと温度勾配が50℃/cm ~ 200℃/cmである昇温部B Cと、温度が700℃ ~ 900℃である高温部C Dと、温度勾配が-200℃/cm ~ -50℃/cmである降温部D Eと、室温~100℃の低温部E Fとよりなる温度分布の中を0.05 mm/day ~ 5 mm/dayの速度で固相を保ちながらZnSe多結晶をZnSe単結晶とし、この単結晶をチップ状又はウェハ状に切り出し、n型不純物をドーピングする場合は、Znと、n型不純物又はn型不純物とZnの化合物とを反応容器に入れ1 Torr ~ 100 Torrの圧力で、400℃ ~ 900℃の温度に保ち、20時間以上熱処理することとし、p型不純物をドーピングする場合は、Seと

p型不純物又はp型不純物とSeの化合物とを反応容器に入れ1 Torr ~ 100 Torrの圧力で、400℃ ~ 900℃の温度に保ち、20時間以上熱処理することとして、不純物をZnSe単結晶の中に熱拡散させた事の特徴とする半導体結晶。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 技術分野

この発明は、光エレクトロニクス素子に利用される大型ZnSe単結晶の選択ドーピングに関する。

ZnSeはII-VI族化合物半導体である。バンドギャップE<sub>g</sub>が2.7 eVと広い。しかも、直接遷移型のバンド構造となつている。このため青色発光素子の材料として強く期待されている。

しかしながら、いまだに青色発光ダイオードが作られていない。

その理由は、pn接合が得られないこと、良好なバルク基板が得がたいことなどである。

本発明は、バルク単結晶への不純物ドーピングに関する。バルク単結晶の製造方法が直接の対象とはならない。しかし、不純物ドーピングが、バ

ルク単結晶の性質に強い相関がある。そこで、バルク単結晶の現況についてまず説明する。

#### (i) バルク単結晶

バルク単結晶が得がたい理由は、ZnSeが極めて昇華しやすく、加熱するだけでは融けず、融液からの結晶成長が困難である事による。

バルク単結晶成長法としては、高圧熔融法、ヨウ素輸送法、溶液成長法、昇華法などがある。

前二者の方法は、比較的大型の結晶が再現性良く育成させることができる。しかし、これは、不純物や積層欠陥、双晶などを多く含んでいる。

後二者の方法では大型の単結晶を得ることができない。

どの方法で作られたZnSe結晶も、寸法、特性に於て満足できるものではない。

これらの方法で得られた結晶はノンドープといえるが、そのままでは、抵抗率が極めて高い。

発光ダイオードの基板にするとすれば、一方の電極がその下に形成される。基板に励起電流が流れる。このため、基板が高抵抗であつてはならな

きる。

ところが、ZnSeに不純物をドーピングする場合、不純物が的確にドーピングされない。したがって、Zn融液中の不純物濃度により、ドーピング量を予め決定するという事ができない。

これはZnSeバルク単結晶に多くの空格子や不純物が含まれているからである。不純物をドーピングするといつても、所定の位置に入らない事もある。熱処理するから、もともと含まれていた空格子や不純物が移動したりする事もある。

これはn型ドーピングである。

p型不純物は一層ドーピングする事が難しい。最近になつてLiをドーピングしたp型バルク単結晶が蒸気圧制御法で得られたという報告がなされた。

J. Nishizawa et al., "Blue light emission from Znse p-n junction," J. Appl. Phys., 57, 6 pp 2210 - 2216 (1985)

しかし、報告はこれだけで、再現性については疑問がある。

熱平衡ドーピングが満足な効果を収めないの

い。高抵抗であると、十分な電流をpn接合に流すことができない。通常ノンドープで抵抗率は $10^8 \Omega\text{cm}$ 程度である。伝導型としてはn型である。

低抵抗するために、n型又はp型不純物をドーピングして、n型又はp型とすればよい。

ところが、SiやGaAsのように、ドーピング量を制御する事ができない。再現性も悪い。特にp型のZnSeはできないものとされてきた。

#### (ii) 従来技術

ZnSe単結晶を低抵抗化するために、Zn融液中、又はZn融液中に適当な不純物を入れ、この融液中にZnSe結晶を入れ、1000℃前後の温度で熱処理する、という方法が提案されている。これはn型不純物をドーピングして、抵抗率を、 $10^8 \Omega\text{cm}$ から、 $10^4 \Omega\text{cm}$ まで下げようとするものである。

これは、熱平衡状態に於て、不純物を内部に拡散させてゆくものである。

熱平衡ドーピングは、Si、GaAsなどでは、ドーピング量を再現性よく制御することができる。ドーピングされた不純物の濃度や抵抗率を自在に制御で

ZnSeに不純物をイオン注入するという方法が多く試みられるようになってきた。これは非平衡ドーピングである。イオンを強制的に打込むのであるから、任意の深さに不純物イオンを注入できる。

イオン注入法は、SiやGaAsでは成功しているドーピング法である。ドーピングできるイオンの範囲が広いので有効である。しかし、イオン注入による格子の乱れがあるので、必ずアニーリングしなければならない。

ZnSeの場合もアニーリングする必要がある。ところが、アニーリングにより、不純物や空格子が動くので、予定どおりのドーピング量が得られず、再現性が悪い。つまり、ドーピング制御ができない。

#### (iii) 発明が解決すべき問題点

熱平衡ドーピングは、不純物の種類、濃度を任意に制御できる段階に未だ至っていない。

この原因は、もとのノンドープ単結晶にある。

高圧熔融法、ヨウ素輸送法などで作られたas-grown ZnSe単結晶は、もともと多くの不純物を含

んでいる。しかも、不純物の結晶中での状態が安定ではなく、熱をかけると変化する。

このように不純物を多量に含む ZnSe 結晶を Zn 融液中で長時間熱処理すると、内部にもともと含まれる不純物が活性化される。また、Zn 融液に含まれる不純物も拡散してゆくが、格子構造に乱れがあるから、所望の格子位置を占めるとは限らない。

このようなわけで、従来の方法で作った ZnSe 単結晶に不純物をドーピングするとしても、不純物の種類、濃度を任意に制御することが困難であつた。

しかし、発光ダイオードの基板とするためには、そのキャリア濃度が厳密に制御でき、バラツキの少ないことが要求される。

#### (4) 本発明の方法

本発明者は、高圧溶融法、ヨウ素輸送法、昇華法など ZnSe 単結晶を作るために従来試みられた方法とは全く異なる ZnSe 単結晶の製造方法を発明した。

これは特願昭 62-65389 号 (S62.3.18 出願) に

れは、液相を経るのでなく、固相を保つたままの単結晶化である。

こうして、高純度で欠陥の少ない大型の単結晶を得ることができる。

ヒータの中を動かすので、トラベリングヒータメソッド (Travelling Heater Method) 法のカテゴリーに入る。

また、多結晶を加熱して単結晶とするわけであるから、再結晶 (Recrystallization) させることになる。

そこで、このような ZnSe 単結晶の成長方法を再結晶化トラベリングヒータメソッド (RTHM) 法と名づける。

本発明者の作成した ZnSe 単結晶は、残留不純物が極めて少ない。また非常に高抵抗である。つまり、高純度であつて真性半導体に近い。

このように高純度であるので、従来は困難であつた ZnSe への熱平衡ドーピングが可能となる。つまり、不純物の種類を選択でき、濃度を制御することができるようになるのである。

開示してある。

第 2 図によつて説明する。

焼結法又は CVD 法によつて ZnSe の多結晶を作成する。これを、適当な寸法の棒状に加工する。断面積は任意であるが、細長い方がよい。

この ZnSe 多結晶 1 を石英カプセル 2 の中に入れる。真空に引いた後、Ar、Ne などの不活性ガス又は N<sub>2</sub> を入れる。そして、熱処理時に圧力が 0.1 ~ 100 Torr になる雰囲気として、カプセルを密封する。

局部的に加熱できるヒータ 5 で、ZnSe 多結晶 1 を一方の端から徐々に局所加熱してゆく。温度プロフィールは A ~ F の曲線で示す。ヒータの近傍で 700 ~ 900 °C になるようにする。

ヒータの前後では 50 ~ 200 °C/cm、-50 ~ -200 °C/cm の急峻な温度勾配となるようにする。そして、懸架装置 3 によつて、結晶を長手方向に 0.05 ~ 5 mm/day の速さで動かす。

このように比較的低温で熱処理するから、ZnSe の昇華を防ぎ、再結晶化を促すことができる。こ

次に、本発明の ZnSe への不純物ドーピング方法を説明する。第 1 図に略示する。

- (1) RTHM 法で育成した高純度 ZnSe を、チップ状あるいはウェハ状に切り出す。切り出しの際の面方位は任意である。
- (2) このチップ状、ウェハ状の ZnSe 6 を石英アンブル 7 に入れる。
- (3) n 型のドーピングをしたい時は、高純度 Zn とドナー不純物となるものを入れる。これは  
金属では ..... Al, Ga, In  
非金属では ..... Cl, I, F

などである。金属の場合は、これらを固体で石英アンブルに入れる。非金属であるものは、Zn との化合物の状態に入れることもできる。

たとえば ZnCl<sub>2</sub>、ZnI<sub>2</sub>、ZnF<sub>2</sub> などである。これはもちろん、高純度のものでなければならぬ。

そうではなくて、気体 Cl<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>、F<sub>2</sub> として封入することもできる。P、As の場合は常温で固体であるが、加熱すると気体になる。気体とし

て添加するといつた方が正確である。

高純度のZnをいつしよに入れるのは、次の理由による。Znの空格子がZnSe中に発生すると、これはアクセプタとして作用する。Znは、電子を離しやすいので、Znの格子点に存在すると、このZnに属していた電子が結晶の中へ放出されやすい。ところが、Znの格子点にZnが存在しないとすれば、この分の電子が不足し、他から電子を奪おうとする傾向が生じる。このためアクセプタとして作用する。

Zn空格子が多数生ずると、アクセプタが生ずるので、ドナー不純物をドーピングしても、これが補償されてしまい、所望のキャリア濃度のn型にならない。

Zn空格子の発生を抑制するため、Znを添加するのである。

- (4) p型のドーピングをしたい時には、高純度Seと、アクセプタ不純物とを石英管に入れる。

金属のアクセプタ不純物…… Na, K, Li

非金属のアクセプタ不純物…… P, As, N

- (7) 圧力は1 Torr ~ 100 Torr 程度である。真空に引いたまま封管すると、Zn、Seの蒸気圧となる。もつと高圧にしたい場合は、Arなどを予め封入して圧力を増す。

#### (効) 作 用

長時間、高温の状態に保持するので、不純物が結晶の表面から内部へ徐々に拡散してゆく。そして、Zn又はSeの格子点を置換し、所定の不純物となる。

たとえばn型不純物として、III族のAl, Ga, Inは、Zn格子点を置換する。そしてn型となり、ドナーレベルを形成する。V族のP, As, NはSeの格子点を置換して、アクセプター不純物となる。

本発明の場合、欠陥が少なく高純度のZnSe単結晶を出発原料とするから、所望の伝導型の不純物となるのである。

また、Zn融液が(或は蒸気が)存在するので、Zn空格子の発生を抑える。このためZn空格子がアクセプタとして補償作用を起こさない。

p型の場合は、Li, K, Naなどが熱拡散して、

前者は金属として入れることもできる。またSeとの化合物Na<sub>2</sub>Se、K<sub>2</sub>Se、Li<sub>2</sub>Seとしてもドーピングできる。

これらは融点が高く、900℃ではそのままでは融けない。しかし、Seがあるので、これに溶ける。

Li, Na, Kは、Znを置換してアクセプタとなる。

P, As, NはZn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>、Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>、Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>など化合物としてドーピングする。これらはSeを置換してアクセプタとなる。

- (5) 石英アンプルをいつたん真空に引いて、そのまま、或はArガスその他の不活性ガス或は窒素ガスを入れて、アンプルを密封する。

このように、封管とする方が簡単であるが、以下の条件が同じであれば、開管として、ガスを流しながら熱処理をしてもよい。

- (6) 石英アンプルを加熱し、400℃~900℃とする。この状態で20時間~100時間熱処理する。100時間以上でもよい。

Znの格子点又はSeの格子点に入る。そして、アクセプタになる。Seが存在するので、Se空格子の発生を抑えることができる。

不純物は熱拡散によつて、結晶の中へ入つてゆく。ZnSe単結晶が余分な不純物を含まず高純度であつて、ドーピング原料やZn、Seなども高純度であるとするれば、意図した不純物だけが、選択的にZnSeの中にドーピングされる事になる。

熱拡散であるし、基板としては厚いものを用いる事が多いので時間がかかる。チップ、ウェハ状とするが、寸法が大きければ、熱処理時間も長くなる。少なくとも20時間は熱処理しなければならない。

拡散係数は、不純物の種類により、温度により異なる。したがつて、所望のキャリア濃度(電子濃度、正孔濃度)とするためには、Zn融液中の不純物濃度又はSe中の不純物濃度、温度、時間を不純物にあわせて調整する。

また、石英管の内部に不純物の固体を置いた部分を設け、この部分の温度を制御して、不純物の

蒸気圧を制御するようにする事も有効である。

イオン注入法とちがい、熱拡散で不純物をゆつくり動かしてゆくのであるから、時間さえかければ、厚い結晶の内部にまでドーピングすることができる。

たとえば、厚さが1mmである基板であつても、全体に均一ドーピングすることができる。

#### (4) 実施例

RTHM法でZnSe単結晶を作つた。

- (1) このZnSe単結晶を、7mm×7mm×2mmの正方形板状に切り出した。このas-grown結晶の特性をホトルミネッセンス法によつて調べた。励起光源はHe-Cdレーザである。温度は4.2Kである。

この結果を第3図に示す。横軸はルミネッセンス光の波長( $\lambda$ )である。縦軸はルミネッセンス強度であり、任意目盛である。

$E_x^L$ 、 $E_x^U$ とあるのは自由励起子(free exciton)による発光である。

自由励起子は、電子と正孔とがクーロン力に

した。 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ は金属のままで添加し、 $Cd$ は $ZnCd_2$ で添加した。

こうして、熱拡散によつて不純物ドーブしたものを、ホトルミネッセンス測定する。He-Cdレーザ光源とし、温度は4.2Kである。

第4図にその結果を示す。ドナー不純物による発光線 $I_2$ が強く現われる。エネルギーは

$Al$  ..... 2.79769 eV

$Cd$  ..... 2.79740 eV

$Ga$  ..... 2.79721 eV

$In$  ..... 2.79686 eV

である。それぞれのドナー不純物に束縛された励起子による発光である。

注意すべきことは、これら意図的にドーブした不純物に対応する発光線以外のものは全て微弱だという事である。つまりこのドーピングによつて、他の不純物が混入しなかつたということである。

また、自由励起子発光線が相対的に減少している。極めて低温(4.2K)で測定するから、エ

よつてゆるやかに結合された状態である。自由というのは、これが不純物原子によつて束縛されていないという事である。

$I_2$ 、 $I_3$ というのは、ドナー不純物に( $I_2$ 中性、 $I_3$ イオン)よつて束縛された励起子による発光である。ドナー不純物が多ければ、この発光強度が大きくなる。

第3図でみると、自由励起子による発光強度 $E_x^L$ 、 $E_x^U$ がきわめて強い。 $I_2$ 、 $I_3$ は弱い。これは、as-grown ZnSe結晶は不純物が少なく、高純度であるという事を示しているのである。

このようにもとのZnSeが高純度であるので、以下の選択ドーピングが可能になるのである。

- (2) 本発明の方法に従い、ドナー不純物をドーピングした。

第1図のように石英管の中にドーバント、ZnSeとZnとを入れる。不活性ガスは入れなかつた。単に真空に引いて封じ切つたものである。

ドーバントとしては $Al$ 、 $Cd$ 、 $Ga$ 、 $In$ をドーブ

エネルギーの低いものが励起されやすい。ドナーやアクセプタに束縛された励起子のエネルギーの方が、自由励起子のエネルギーより低いから、ドナー不純物に束縛された状態が多くなると、自由励起子の励起される確率が減少する。

重要なことは電気抵抗がどうなつたかという事である。もとのas-grown ZnSeの比抵抗は $10^8 \sim 10^9 \Omega cm$ であつた。

本発明方法により、n型ドーピングしたZnSe基板の比抵抗は $10^2 \sim 10^3 \Omega cm$ となつた。この程度であれば、発光ダイオードの基板として使うことができる。

- (3) 本発明の方法に従い、アクセプタ不純物としてNaをドーピングした。 $Na_2Se$ とSeとを石英管に入れた。ZnSeとしては高純度の、RTHMで作つたものである。真空に引いて、そのまま封じたもので、Arガスなどは入れていない。温度は400℃～800℃の間で、熱処理を行なつた。

このZnSe結晶のホトルミネッセンス測定を行

つた。第5図にその結果を示す。

2本の強い発光線がみられる。

$I_1^{\text{Na}}$  2.7929 eV

2.7937 eV

である。 $I_1$ というのはアクセプタに束縛された励起子による発光という意味である。2.7929 eVの発光が強いということは、ZnSe結晶中にNaが広く拡散していることを意味している。

2.7937 eVの発光線は2Kに冷却すると消えるので、これもNaによるものであることが明らかである。他の不純物による発光ではない。

4431 Åの近傍に中性ドナーによる発光が弱く現われる。

しかし、これは微弱である。ドナー不純物の混入が極めて僅かだということである。これは、第3図にも現われているのであるから当然のことである。

#### (ウ) 効 果

高純度ZnSe単結晶を用いるので、ドーピング不純物を選択することができるようになった。

ZnSe結晶の4.2 Kのホトルミネッセンス測定結果を示すグラフ。

第5図は本発明の方法によつてp型不純物であるNaをドーピングしたZnSe結晶の4.2 Kのホトルミネッセンス測定結果を示すグラフ。

- 1 ..... ZnSe 多結晶
- 2 ..... 石英カプセル
- 3 ..... 懸架装置
- 4 ..... 不活性ガス雰囲気
- 5 ..... ヒータ
- 6 ..... ZnSe
- 7 ..... 石英アンプル
- 8 ..... ヒータ

発 明 者      田      口      常      正  
                 難      波      宏      邦

特許出願人      社団法人 生産技術振興協会  
                 住友電気工業株式会社

出願代理人      弁理士 川 瀬 茂 樹



さらに、温度、添加濃度、蒸気圧、時間などを変えることにより、ドーピングされた不純物濃度を制御することが可能である。

熱平衡ドーピングであるので、条件が一定であれば、再現性よく、所望のドーピング濃度（キャリア濃度や抵抗）を得ることができる。

イオン注入法ではないので、大がかりな装置を必要としない。また、イオン注入は格子構造を回復するためのアニーリングを行うが、この時に、不純物が動くので、ZnSeに対しては、再現性が悪い。本発明はこのような不確定性がない。

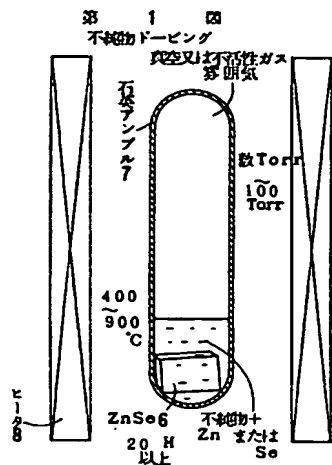
#### 4 図面の簡単な説明

第1図は本発明のドーピング法を説明する図。

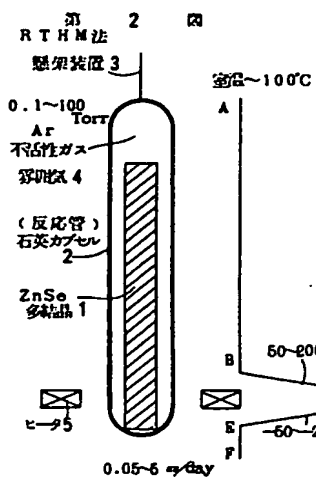
第2図は本発明者の創案になるRTHM法によるZnSe単結晶成長を示す図。

第3図はRTHM法によつて育成したZnSe単結晶の4.2 Kのホトルミネッセンス測定結果を示すグラフ。

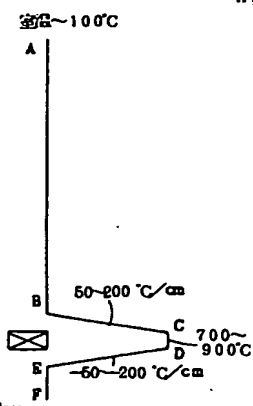
第4図は本発明の方法によつて、n型不純物であるAl、Cl、Ga、Inをそれぞれドーピングした



第 3 図



0.05-5 eV/day



第 5 図

